

A₁

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-253436

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl. B01D 53/04
C01B 3/36
C01B 31/18

(21)Application number : 04-058037 (71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD

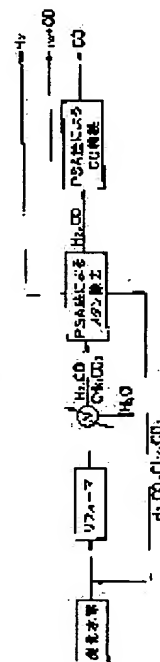
(22)Date of filing : 16.03.1992 (72)Inventor : IBARAKI SHOICHI

(54) PRODUCTION OF CO GAS FREE FROM CH₄

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the utilization factor of carbon in a raw material, that is, the recovery of CO by steam reforming hydrocarbon to produce the raw material gas and producing CO gas free from CH₄ from the raw material gas by pressure swing adsorbing process.

CONSTITUTION: The raw material gas containing CO, CH₄, CO₂, H₂ and H₂O is produced by steam reforming hydrocarbon, preferably light hydrocarbon fed to a reformer. Next, the raw material gas is cooled in a cooler to remove moisture in the raw material gas. Next, CO gas containing H₂ and free from CH₄ is produced by pressure swing adsorbing process and the discharged gas by pressure swing adsorbing process is recycled to supply side of light hydrocarbon in steam reforming of the preceding stage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1994.

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.02.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 5 3 4 3 6

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 10 月 5 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01D 53/04	B			
C01B 3/36	A			
31/18	B			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 5 8 0 3 7

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 3 月 1 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 9 0 2

三井造船株式会社

東京都中央区築地 5 丁目 6 番 4 号

(72) 発明者 茨木 彰一

千葉県市原市八幡海岸道 1 番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(74) 代理人 弁理士 小川 信一 (外 2 名)

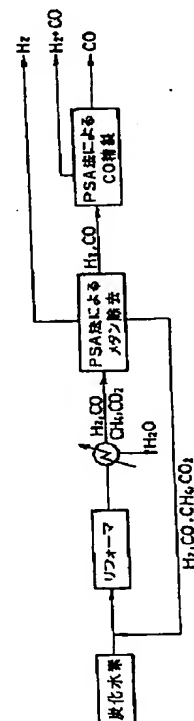
(54) 【発明の名称】 CH_4 を含まない CO ガスの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 CH_4 を含まない CO ガスの製造方法を提供する。

【構成】 軽質炭化水素および下記する圧カスイング吸着法からの循環ガスとの混合ガスを水蒸気改質して CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2 および H_2O からなる原料ガスを製造し、この原料ガスから H_2O を除去した後に圧カスイング吸着法によって H_2 を含み CH_4 を含まない CO ガスを分離すると共に、前記圧カスイング吸着法における排出ガスを前記水蒸気改質における前記軽質炭化水素の供給側に循環する。

【効果】 圧カスイング吸着法における回収ガスの CO 、 CH_4 、 CO_2 および H_2 をリフォーマの炭化水素供給側に循環するので、リフォーマ原料炭化水素のカーボン利用率、すなわち CO の回収率を 90% 以上に高めることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軽質炭化水素および下記する圧カスイング吸着法からの循環ガスとの混合ガスを水蒸気改質して CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2 および H_2O からなる原料ガスを製造し、この原料ガスから H_2O を除去した後に圧カスイング吸着法によって H_2 を含み CH_4 を含まない CO ガスを分離すると共に、前記圧カスイング吸着法における排出ガスを前記水蒸気改質における前記軽質炭化水素の供給側に循環することを特徴とする CH_4 を含まない CO ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は CH_4 (メタン) を含まない CO (一酸化炭素) ガスの製造方法に関し、より詳細には炭化水素の水蒸気改質 (以下、リフォーマと云うこともある) によって CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2 および H_2O からなる原料ガスを製造し、次いでこの原料ガスから圧カスイング吸着法 (以下、PSA 法と略記する) で CH_4 を含まない CO を分離する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 CO ガスは化学原料として注目されている。ところで従来、 CO の分離方法としては、深冷分離法、吸収法、PSA 法などが実施されている。深冷分離法は、 CO_2 と水分を予め除去したガスを冷却し、沸点差によってそれぞれの成分ガスを分離する方法である。しかしながら、 CO 中に混入した CH_4 を除去するためには、 H_2 と CO を分離する以外に、 CH_4 の蒸留塔を付加する必要があり、装置が大型化せざるを得なかった。また、数千 Nm^3/h 以上の大規模な装置でないと、装置メリットを出せない欠点があった。

【 0 0 0 3 】 吸収法は、吸収塔で吸収液に CO を含むガスを吸収させ、再生塔で吸収した CO を加熱により放出させる方法である。しかしながらこの方法では、吸収液の加熱による CO の放出に大量のスチームを消費し、かつ吸収液が劣化する問題点があった。一方、従来の PSA 法は、予め H_2O 、 CO_2 を除去した混合ガスに対して吸着剤としてゼオライトのように、 CO が CH_4 よりも吸着力が強い吸着剤を使用し、この吸着力の差を利用して CO を回収する方法であるが、製品 CO 中に共吸着した微量の CH_4 の混入を回避することは困難であった。

【 0 0 0 4 】 また図 3 に、従来における水蒸気改質法と、吸収法および深冷分離法を組合わせた CH_4 を含まない CO ガスの製造工程を示す。この方法では炭化水素の水蒸気改質によって得られた H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 および H_2O からなる原料ガスから吸収法によって CO_2 を除去し、除去した CO_2 をリフォーマの炭化水素供給側に循環、供給し、 CO_2 除去後の原料ガスを冷却して水分を除去し、次いで H_2 、 CO および CH_4 からなるガスの深冷分離によって CH_4 を含まない CO を得

る。しかしながらこの方法は上記のように組合せ法なので、吸収法および深冷分離法固有の上記欠点、問題点を解消することは不可能であった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする問題点は、PSA 法の処理対象となる CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2 および H_2O からなる原料ガスを炭化水素からリフォーマにより製造した後、PSA 法において CO の回収率を従来法と同程度に維持しながら、 CH_4 、含有率が 20ppm 以下の実質的に CH_4 ガスを含有しない CO ガスを分離すると共に、PSA 法のオフガスをリフォーマへ循環してリフォーマにおける原料中のカーボンの利用率、すなわち CO の回収率を高めることにあ

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明における CH_4 を含まない CO ガスの製造方法は、軽質炭化水素および下記する圧カスイング吸着法からの循環ガスとの混合ガスを水蒸気改質して CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2 および H_2O からなる原料ガスを製造し、この原料ガスから H_2O を除去した後に圧カスイング吸着法によって H_2 を含み CH_4 を含まない CO ガスを製造すると共に、前記圧カスイング吸着法における排出ガスを前記水蒸気改質における前記軽質炭化水素の供給側に循環することを特徴とする。

【 0 0 0 7 】 以下、本発明の工程を図 1 にもとづき説明する。炭化水素、好ましくは軽質炭化水素をリフォーマに供給して、水蒸気改質をする。すなわち、ナフサや天然ガスなどの炭化水素を水蒸気と共に、たとえばニッケル触媒上で高温下に反応させて合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) および未反応炭化水素、例えば CH_4 、 CO_2 および H_2O からなる原料ガスを製造する。なお、この軽質炭化水素の水蒸気改質は水素製造プロセスとして従来から知られており、製造条件は適宜これら従来の方法における条件を採用することができる。

【 0 0 0 8 】 リフォーマで形成された上記原料ガスを、冷却器により冷却して原料ガス中の水分を除去する。冷却器としては、チラーなどを用いることができる。次いで水分を除去した原料ガスから、後述する PSA 法によって CH_4 および CO_2 を除去して、実質的に CH_4 を含まない、 H_2 含有 CO ガスを得る。より高い純度の CO が必要な場合には、PSA 法 (特開昭 61-245004) で H_2 、含有 CO ガスを更に処理すれば良い。更に本発明においては、上記 PSA 法における CO 、 CH_4 、 CO_2 および H_2 からなる回収ガスをリフォーマの炭化水素供給側に循環する。

【 0 0 0 9 】 次に本発明における PSA 法および PSA 法における回収ガスのリフォーマへの循環について、詳述する。図 2 は少なくとも三つの吸着塔、たとえば 4 塔式の PSA 法を示し、本発明においては吸着塔 A、B、

CおよびDにおいて、夫々、下記する吸着工程、降圧工程、バージ工程、および昇圧工程をこの順序で、かつ各吸着塔間で下記のようにずらして行なう。なお、塔内に充填される吸着剤は従来PSA法に使用されている活性炭吸着剤が使用される。

【0010】吸着工程：管路1から吸着塔AにH₂、CO、CH₄、およびCO₂からなる混合ガスを供給し、塔内の吸着剤にCO、CH₄、およびCO₂を吸着させ、難吸着性のH₂を管路2および3を経て排出させ、バッファータンク4に回収する。

降圧工程①：上記吸着工程と同一方向に吸着塔A内をCOが留出する直前まで降圧し、吸着塔内の残存H₂を管路2および6を経てバッファータンク7に回収する。

【0011】降圧工程②：次いで真空ポンプ8を作動するか、もしくは降圧工程①と常圧の間の圧力まで降圧工程①と同一方向にCH₄が留出する直前まで降圧し、CH₄ガスを実質的に含まず、少量のH₂のみを含むCOガスを管路9および10を経て回収する。

降圧工程③：真空ポンプ11を作動するか、もしくは常圧まで上記吸着工程とは逆方向に降圧し、吸着しているCO、CH₄、CO₂を回収する。

10

【0012】バージ工程：真空ポンプ11を作動するか、もしくは常圧で上記吸着工程および降圧工程①で回収されたH₂ガスの一部を上記吸着工程のフローと反対方向に管路6を経て供給し、吸着塔A内に吸着されているCO₂、CH₄、および残存COを除去する。

昇圧工程：上記バージ工程終了後に、所定のパルプ操作によって吸着塔A内を回収H₂ガスの一部によって吸着時の圧力まで昇圧する。

【0013】リフォーマの循環工程：上記降圧工程③で回収したCO、CH₄、およびCO₂、ならびにバージ工程初期のCO、CH₄、およびCO₂に含むガスをリフォーマ(図1)の炭化水素供給側へ循環し、リフォーマの原料として使用する。なお、図2、吸着塔Aについてのみ上記吸着、降圧①～③、バージおよび昇圧の各工程を説明したが、吸着塔B、CおよびDについても、吸着塔Aと同様の操作を、ただし、夫々順次工程をずらせながら操作する。そのシーケンスを下記表1に示す。このシーケンスによって、A～D4本の吸着塔を用いて連続的に実的にCH₄を含まないCOガスを得ることができ

20

【0014】表 1

吸着塔 A	吸	着	降圧①	降圧②	降圧③	バージ	昇	圧
B	昇	圧	吸	着	降圧①	降圧②	降圧③	バージ
C	降圧③	バージ	昇	圧	吸	着	降圧①	降圧②
D	降圧①	降圧②	降圧③	バージ	昇	圧	吸	着

【0015】次に本発明の実施例を述べる。

【実施例】図2に示すPSA装置を有する図1の工程に従って、リフォーマ出口ガスに相当する原料ガスを用いてCOの分離、精製を行なった。結果を下記に示す。

原料ガス組成：H₂ 62.4vol%、CO 28.7vol%、CH₄ 3.2vol%、CO₂ 5.7vol%。

操作圧力：吸着工程 5.0 kg/cm²G

：降圧工程① 0.3 kg/cm²G

：降圧工程② 350Torr

：降圧工程③ 100Torr

供給原料ガス量：38.6Nm³/h

バージガス量：9.0Nm³/h

吸着塔A～Dの各容量：150L

この実施例によれば、降圧工程②でCH₄が0ppmのCOが40%の回収率で得られた。残余のCO、CH₄、C

O₂はバージ工程初期に大半が留出したので、これをリフォーマにもどせば、リフォーマ原料中のカーボンの利用率、すなわちCOの回収率を90%以上に高めることができた。

【0016】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、上記リフォーマと吸収法および深冷分離法を組合せた従来の方法(図3)との比較から明らかとなり、従来の方法のように吸収法を用いないので、溶剤の劣化(炭化)、熱損失の問題が全くない。また、深冷分離法を用いないので、数十Nm³/hから数千Nm³/h量のCOガス製造の範囲で最適な装置化が可能である。更に本発明においては、圧カスイング吸着法における回収ガスのCO、CH₄、CO₂およびH₂をリフォーマの炭化水素供給側に循環するので、リフォーマ原料炭化水素のカーボン利用

50

率、すなわちCOの回収率を90%以上に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す工程図である。

【図2】本発明における圧カスイング吸着法（PSA法）の工程図である。

【図3】従来のCOガス製造法の一例を示す工程図であ

る。

【符号の説明】

1 原料ガス供給管路
タンク

5 コンプレッサー

11 真空ポンプ

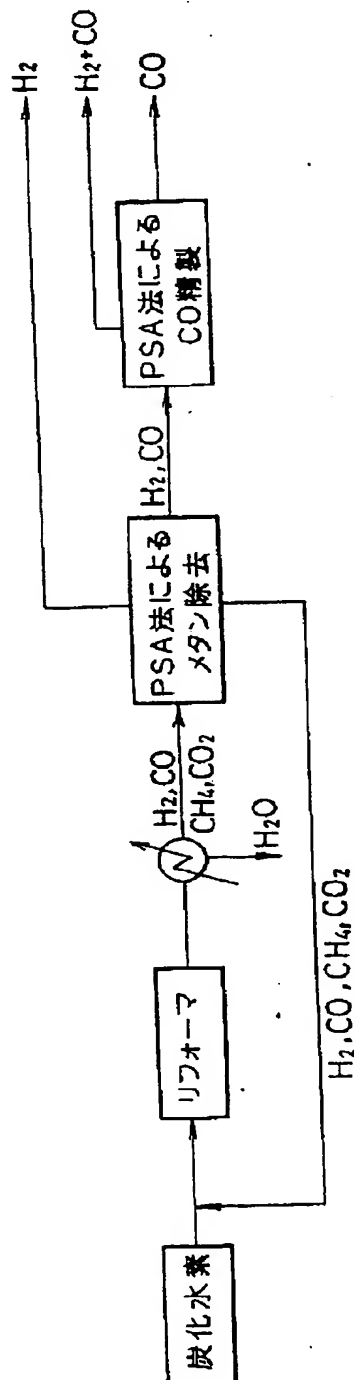
吸着塔

4 バッファータンク

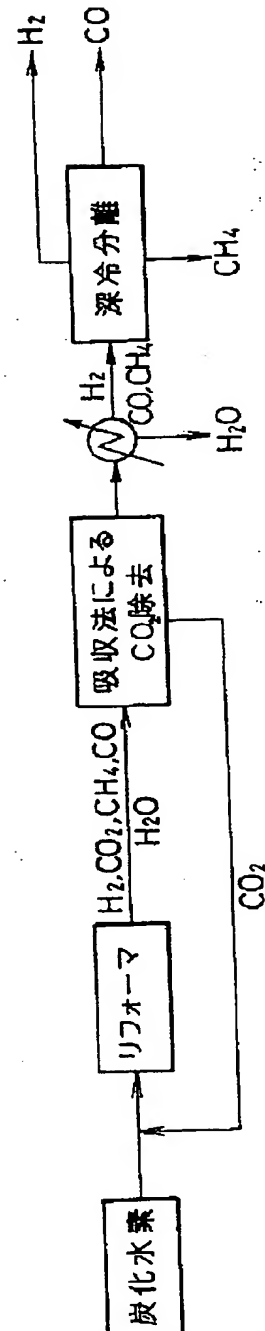
8 真空ポンプ

A, B, C, D

【図1】



【図3】



【 図 2 】

